

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-272191

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36			B 3 2 B 27/36	
1/02			1/02	
// C 0 8 K 5/10	K J V		C 0 8 K 5/10	K J V
7/16	K K F		7/16	K K F
C 0 8 L 67/02			C 0 8 L 67/02	
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)				

(21)出願番号 特願平8-108545

(22)出願日 平成8年(1996)4月3日

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 国丸 哲男

山口県宇部市鞆ノ島町6番10号

(72)発明者 藤田 昭秀

山口県防府市鐘紡町6番6-101号

(72)発明者 山本 正樹

山口県防府市鐘紡町5番1-9号

(54)【発明の名称】 ポリエステル多層シートおよびそれからなる容器

(57)【要約】

【課題】非晶性ポリエステル(A-PET)シートからの各種容器の製造に際し、生産ライン上での搬送時における該シートブロッキングや裁断困難性の解消のため、ポリエステルに対して不活性粒子と脂肪族エステル化合物を配合して透明性を損なうことなくシートの滑り性を改善する。

【解決手段】1. 4-シクロヘキサジメタノールを共重合したポリエチレンテレフタレートに、特定の平均粒径の不活性粒子(例、シリカ、炭酸カルシウム等)及び、長鎖脂肪族エステル化合物を各々特定量配合してなるコポリエステルをスキン層とし、エチレンテレフタレート単位を主たる成分とするポリエステルをコア層とし、スキン層の肉厚と、シート全層の固有粘度を特定範囲に設定するポリエステル多層シート及びそれから加工されたポリエステル容器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) テレフタル酸を主たる酸成分とし、10～90モル%のエチレングリコールおよび90～10モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノールをグリコール成分とし、平均粒径が0.5～30 μ mの不活性粒子を10～5000ppmおよび脂肪族アルコールと脂肪族モノカルボン酸からなる炭素数の合計が30～60個のエステル化合物を0.1～5重量%含有してなるコポリエステルからなるスキン層並びに(B) テレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルからなるコア層、から構成された多層シートであって、スキン層は少なくともコア層の片面に積層されており、全スキン層の肉厚がシート全層に対して3～50%であり、かつシート全層の固有粘度が0.5～1.1であるポリエステル多層シート。

【請求項2】 スキン層(A) がテレフタル酸を主たる酸成分とし、10～90モル%のエチレングリコールおよび90～10モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノールをグリコール成分とし、平均粒径が0.5～10 μ mの不活性粒子を10～5000ppm、平均粒径が10～30 μ mの不活性粒子を1500ppm以下および脂肪族アルコールと脂肪族モノカルボン酸からなる炭素数の合計が30～60個のエステル化合物を0.1～5重量%含有してなるコポリエステルからなることを特徴とする請求項1のポリエステル多層シート。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載のポリエステル多層シートを裁断、打ち抜き、折り曲げ、接着および組立加工したポリエステル容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、透明性が損なわれることなしに滑り性、カット性、溶剤接着性が改良されたポリエステルシートに関する。

【0002】

【従来の技術】 飽和ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下これをPETと略す）に代表される結晶性ポリエステル樹脂は繊維用をはじめとしてシート、フィルム用のポリマーとしても広く使用されているが、その優れた耐薬品性及び低ガス透過性を活かして炭酸飲料、ジュース、ビール等の飲料用ボトル、化粧品容器、食品用トレイなどにも応用されるようになってきた。

【0003】 中でもA-PETと呼ばれる、非晶状態のポリエステルシートはその優れたリサイクル性、低公害性、食品安全性が注目され近年塩化ビニールやポリスチレンに替わる包装素材として急速に使用量が增大している。このポリエステルシートは熱成形により食品、薬品の容器や雑貨のプリスターバックとして使われるほかその優れた透明性を生かして化粧品や電気機器等を入れる

クリアケースとして用いられている。

【0004】 従来このようなポリエステルシートはクリアケースとして用いられる際、シートの滑り性が悪いため生産ライン上での搬送時シート同士がブロッキングしたり、裁断が困難となる等の問題があり改善を望まれていた。

【0005】 従来よりポリエステルシートの滑り性を改善する方法については多くの提案がある。例えば内部粒子を析出させる方法、不活性粒子を添加する方法として特開昭53-14753号公報、特開平4-136263号公報等が知られているがこの方法では添加量を増加させなければ満足した滑り性が得られず、添加量が多すぎると透明性が低下するため必ずしも満足できる方法とはいえない。

【0006】 また、表面にシリコンを塗布する方法があるがこの方法では均一な塗布、乾燥を行うことが困難であるため製品の物性が安定せず、また印刷性、接着性の低下をも引き起こすために満足できる方法とはいえない。

【0007】 その他の方法として表面層および裏面層に芳香族ジカルボン酸と2価の脂肪族アルコールとともに、2価の脂環族アルコールを共重合させて得られた高分子量の鎖状ポリエステルを使用したシートも提案されている（特開平5-162271号公報）。これは、表面層として特殊な成分を含んだPETシートを貼り合わせるにより、上記問題を解決しようとするものである。しかしこのような方法では表面の滑り性は十分に解決されているとは言えない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者等はこのような従来の問題点を解決するために鋭意検討した結果、ポリエステルに対し特定量の不活性粒子を配合し、更に脂肪族アルコールと脂肪族モノカルボン酸よりなる特定のエステル化合物を配合することにより、A-PETの特性である透明性を損なうことなしに優れた滑り性、耐傷つき性、カット性、接着性を付与出来ることを見いだし本発明に至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は第一に (A) テレフタル酸を主たる酸成分とし、10～90モル%のエチレングリコールおよび90～10モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノール（以下これを1, 4-CHDMと略す）をグリコール成分とし、平均粒径が0.5～30 μ mの不活性粒子を10～5000ppmおよび脂肪族アルコールと脂肪族モノカルボン酸からなる炭素数の合計が30～60個のエステル化合物を0.1～5重量%含有してなるコポリエステルからなるスキン層並びに(B) テレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルからなるコア層、から構成された多層シ-

トであって、スキン層は少なくともコア層の片面に積層されており、全スキン層の肉厚がシート全層に対して3～50%であり、かつシート全層の固有粘度が0.5～1.1であるポリエステル多層シートである。

【0010】第二の発明はスキン層(A)としてテレフタル酸を主たる酸成分とし、10～90モル%のエチレングリコールおよび90～10モル%の1,4-CHDMをグリコール成分とし、平均粒径が0.5～10 μ mの不活性粒子を10～5000ppm、平均粒径が10～30 μ mの不活性粒子を5～1500ppmおよび脂肪族アルコールと脂肪族モノカルボン酸からなる炭素数の合計が30～60個のエステル化合物を0.1～5重量%含有してなるコポリエステルを用いてなる上記第一のポリエステル多層シートである。

【0011】さらに第三の発明は上記第一または第二の発明のポリエステル多層シートを裁断、打ち抜き、折り曲げ、接着および組立加工したポリエステル容器である。

【発明の実施の形態】

【0012】本発明のコア層(B)に用いるポリエステルとはホモPETはもちろんの事、テレフタル酸成分の一部をイソフタル酸、アジピン酸、ジフェニルカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、セバシン酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き他の1種以上のジカルボン酸成分へ置換し、または／および、エチレングリコール成分の一部をジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ブチレングリコール等の如き他の1種以上のグリコール成分で置換したコポリエステルをも包含する。

【0013】該ポリエステル中に実質的に直鎖上と見なされる範囲で三官能以上の化合物や単官能の化合物を重合成分として含んでも良い。更にポリエステル中に透明性を低下させない範囲内で熱安定剤、流動性改善剤、紫外線吸収剤、制電剤、防曇剤等を添加することができる。又、艶消しが必要な場合には二酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化鉄、カーボンブラック等の着色剤も含有することができる。

【0014】本発明で使用されるシート厚みは特に限定しないが通常50～1500 μ mであり、好ましくは100～500 μ mである。

【0015】本発明のポリエステル多層シートの固有粘度は0.5～1.1であることが必要であり、0.5未満になるとポリエステルシート本来の衝撃強度が低下し、1.1を越えると経済性に劣るばかりかシート製造時の溶融押出が困難になる。

【0016】本発明中でスキン層(A)として使用されるコポリエステルは、テレフタル酸を主たる酸成分とし10～90モル%のエチレングリコールおよび90～1

0モル%の1,4-CHDMからなるグリコール成分で構成されている。使用する共重合成分は優れた接着性、又、優れた衝撃性、特に経時変化後の衝撃性を付与できる点から1,4-CHDMであることが必要である。

1,4-CHDMが10モル%未満あるいは90モル%を越える場合は接着性が劣るばかりか、本発明で用いられるエステル化合物との相溶性が低下し透明性を損なう。またポリマーの物性を損なわない範囲で各種ジカルボン酸成分および／または各種グリコール成分を共重合しても良い。

【0017】本発明で用いられる不活性粒子とはポリエステル合成反応系に不活性な微粒子をいい、具体的にはシリカ、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、テレフタル酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、含フッ素系微粒子ポリマー、架橋ポリスチレンポリマー等の微粉末がある。

【0018】これら不活性粒子は単独使用でも二種類以上を併用しても良い。シート中で均一に分散させるためには、重合時にスラリーとして添加する方法、あるいは不活性粒子と樹脂を溶融混練することによりあらかじめマスターバッチとし、このマスターバッチをシート製造の際に不活性粒子の存在量が所定の値となるよう押出機に供給する方法などが用いられる。またシートの透明性を低下させない範囲内でオレフィンワックスや脂肪酸、脂肪酸の金属塩等で不活性粒子の表面処理を行っても構わない。

【0019】本発明においては、スキン層に用いる樹脂(A)に平均粒径が0.5～30 μ mの不活性粒子を10～5000ppm添加することを特徴とする。不活性粒子の含有量が10ppm未満になると滑り性が不十分となり、5000ppmを超えると透明性を損なう。さらに良好な滑り性や透明性を必要とする場合は、平均粒径が0.5～10 μ mの不活性粒子を10～5000ppm、平均粒径が10～30 μ mの不活性粒子を1500ppm以下使用することが好ましい。このような2種類の不活性粒子を併用することによって、一種類の不活性粒子のみを使用した場合に較べてシートの滑り性および耐傷つき性の優れたシートとなる。

【0020】本発明においては脂肪族アルコールと脂肪族モノカルボン酸からなる炭素数の合計が30～60個のエステル化合物を0.1～5重量%使用することが肝要である。上記エステル化合物を構成する脂肪族アルコールとしては炭素数6個以上のものが好ましく、例えばラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアシルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等が挙げられるがこれらに限定するものではない。

【0021】また上記エステル化合物を構成する脂肪族モノカルボン酸としては炭素数10個以上のものが好ましく、例えばミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸等あげられるがこれに限定するものではない。

【0022】本発明で使用する脂肪族アルコールと脂肪族モノカルボン酸からなる炭素数の合計が30～60個のエステル化合物は上記の脂肪族アルコールおよび脂肪族モノカルボン酸を適宜選択して組み合わせることができる。具体的にはラウリルステアレート、ステアリルステアレート、ラウリルメリセート、ベヘニルベヘネート、セリルメリセート等が挙げられる。エステル化合物の炭素数が30個より少ない場合は、ポリエステル多層シート製造の際、耐熱性が不十分となり分解をおこして製膜が困難になる。また、60個を超える場合は該コポリエステルとの相溶性が低下し透明性を損なう。配合量が0.1重量%未満になると、シート表面へのブリードアウト量が少なくなり十分な滑り性が得られない。配合量が5重量%を超える場合は、シート表面へのブリードアウト量が多すぎるために接着性が劣り透明性も低下する。

【0023】上記のエステル化合物の添加の方法は公知の方法が適用でき特別な制約はない。例えば、予めマスターバッチとしてペレット状にし押し出し時に供給する方法、重合時に添加する方法などがある。

【0024】本発明のポリエステル多層シートの層比としては、全スキン層の肉厚がシート全層に対して3～50%であることが肝要である。3%未満になるとシート製造時、スキン層の均一な製膜が困難となり、50%を超えると経済性に劣るばかりか、透明性が損なわれる。

【0025】本発明のポリエステル多層シートを製膜する場合熔融ラミネート、共押出し、ドライラミネート等公知の技術により製造することができるが、シートの品質から共押出し法が好ましい。又、共押出し法による多層シートは、例えば二軸ベント式押出機のような通常のポリエステル用エクストルーダーにより熔融押出しを行い溶融状態の樹脂を冷却ドラムにより冷却することにより得ることが出来る。シートは結晶化による透明性の低下を防ぐためできるだけ急冷することが好ましく、結晶化度は10重量%以下（密度 1.348 g/cm^3 ）以

切れた枚数	41～50枚
	21～40枚
	0～20枚

【0035】(5) 傷つき性
静止摩擦係数測定後サンプルを日本電色（株）製ヘイズメーターNDH-20Dを使用しJIS-K-7105

ヘイズ	3.5%未満
	3.5%以上

【0036】(6) 溶剤接着性

下)、シートヘイズは5%以下が望ましい。

【0026】又、製膜方法としては金属ロール間で挟み冷却する方法（タッチロール法）や静電印加法、エアナイフ法等があるがシートの光沢性、厚みの均一性の点からタッチロール法が好ましい。

【0027】製膜時にシートを所定の幅にカットする際に出る耳部や製品を打ち抜き時に出るスケルトン部等を粉碎して原料として戻すインラインリサイクルがA-PETで一般的に用いられるが、本発明においてもシートの固有粘度を極端に低下させない範囲内でこのような方法を使用することが可能である。

【0028】このようにして得られたシートは通常の方法によって裁断、打ち抜き、折り曲げ、接着および組立加工することにより、クリアケースとすることができる。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、A-PETの透明性を維持したままでシートから製品にする際のシートカット時の滑り性や、シート同士のブロッキング性、傷つき性が改善され、さらに該シートを裁断、打ち抜き、折り曲げ、接着、組立加工したポリエステル容器、又は、熱成形製品の耐ブロッキング性改善に最適である。

【0030】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。尚、各特性値測定は次の方法に従って行った。

【0031】(1) 固有粘度

重量比60/40のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒中を用い、 1.0 g/dl の濃度、 20°C の条件で測定した。

【0032】(2) シートヘイズ

日本電色（株）製ヘイズメーターNDH-20Dを使用し、JIS-K-7105に準じた方法にてシートのヘイズ（曇価）を測定した。

【0033】(3) 静止摩擦係数

東洋精機（株）製摩擦測定機TR型を使用し、ASTM-1894に準じた方法にてシートの静止摩擦係数を測定した。

【0034】(4) カット性

縦 200 mm ×横 200 mm のシートを50枚重ねトムソン刃にて押し切りを行い評価を行った。

○

△

× とした。

に準じ測定を行いシートのヘイズ（曇価）の評価を行った。

○

× とした。

シクロヘキサノンを用いてシートを接着しJIS-K-

6772に準じた方法にて剥離強度の測定をした。

剥離強度 2000g超 /15mm ○
 2000～500g /15mm △
 500g未満 /15mm × とした。

【0037】(7) 平均粒径

コールターエレクトロニクスリミテッド社製MULTI SIZER装置で測定した等価球形分布における積算体積分率50%の直径(粒径)を平均粒径とした。

【0038】実施例1～6、比較例1～13

固有粘度0.70のポリ1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂を水分率200ppm以下になるように乾燥させ、二軸混練機により240℃で表1に示した粒径の不活性粒子と熔融混練し10重量%マスターバッチを作製した。同様に表1に示した脂肪族アルコールと脂肪族モノカルボン酸とのエステル化合物の10

重量%マスターバッチを作製した。次に、二軸ベント付き押出機を用い285℃、ベント部の真空度5mmHgの条件でTダイより多層溶融押出を行いタッチロール法にて製膜を行う際、これらの不活性粒子とエステルとの各マスターバッチを表1記載のコポリエステル樹脂に所定量になるように配合し3層構造、厚さ250μmの表1、表2に示す組成の多層シートを製造した。これらのシートの物性を表3に示した。

【0039】

【表1】

実施例	シート物性			添加剤及び粒子組成					
	スキン層	コア層	スキン層肉厚	不活性粒子(1)		不活性粒子(2)		添加剤	
	種類	種類	(対全層)(%)	種類 平均粒径	配合量 ppm	種類 平均粒径	配合量 ppm	種類	配合量 wt%
1	1,4-CHDM 33mol%共重合	ホモPET	10	PS架橋粒子 8μm	800	シリカゲル 20μm	500	ベヘニル ベヘネート	0.6
2	1,4-CHDM 12mol%共重合	ホモPET	12	PS架橋粒子 3μm	1500	シリカゲル 20μm	300	ステアрил ステアレート	0.8
3	1,4-CHDM 30mol%共重合	ホモPET	20	PS架橋粒子 8μm	2000	—	—	ベヘニル ベヘネート	0.7
4	1,4-CHDM 30mol%共重合	イソフタル酸 5mol%共重合	40	PS架橋粒子 6μm	1000	シリカゲル 15μm	1000	ステアрил ステアレート	0.6
5	1,4-CHDM 12mol%共重合	ホモPET	20	シリカゲル 8μm	2500	PS架橋粒子 20μm	200	メリシル メリゼート	0.4
6	1,4-CHDM 30mol%共重合	ホモPET	20	PS架橋粒子 8μm	3000	シリカゲル 20μm	300	ベヘニル ベヘネート	3.0

1,4-CHDM: 1,4-シクロヘキサジメタノール
 PS: ポリスチレン

【0040】

【表2】

比較例	シート組性			添加剤及び粒子組成					
	スキン層	コア層	スキン層肉厚 (対全層) (%)	不活性粒子(1)		不活性粒子(2)		添加剤	
	種類	種類		種類 平均粒径	配合量 ppm	種類 平均粒径	配合量 ppm	種類	配合量 wt%
1	—	ホモPET	—	—	—	—	—	—	—
2	1,4-CHDM 30mol%共重合	ホモPET	12	—	—	—	—	ベヘニル ベヘネート	0.7
3	1,4-CHDM 30mol%共重合	ホモPET	10	—	—	シリカゲル 20 μ m	7500	ベヘニル ベヘネート	0.8
4	1,4-CHDM 30mol%共重合	イソフタル酸 6mol%共重合	10	PS架橋粒子 8 μ m	2000	シリカゲル 20 μ m	300	—	—
5	1,4-CHDM 12mol%共重合	ホモPET	10	PS架橋粒子 3 μ m	1500	シリカゲル 50 μ m	300	ステアрил ステアレート	0.6
6	1,4-CHDM 12mol%共重合	ホモPET	10	PS架橋粒子 8 μ m	1500	シリカゲル 20 μ m	300	ステアрил ステアレート	9.0
7	1,4-CHDM 30mol%共重合	ホモPET	20	シリカゲル 0.05 μ m	2500	—	—	ステアрил ステアレート	0.8
8	1,4-CHDM 30mol%共重合	ホモPET	20	PS架橋粒子 8 μ m	1500	シリカゲル 20 μ m	300	エチル ラウレート	0.8
9	1,4-CHDM 30mol%共重合	ホモPET	12	PS架橋粒子 6 μ m	1500	シリカゲル 20 μ m	300	メリシルヘンタ リアコンタネート	0.7
10	1,4-CHDM 95mol%共重合	ホモPET	12	PS架橋粒子 8 μ m	1500	PS架橋粒子 20 μ m	500	ベヘニル ベヘネート	0.7
11	1,4-CHDM 3mol%共重合	ホモPET	12	PS架橋粒子 6 μ m	2500	シリカゲル 20 μ m	500	ベヘニル ベヘネート	1.5
12	1,4-CHDM 30mol%共重合	ホモPET	2	PS架橋粒子 8 μ m	2500	PS架橋粒子 20 μ m	500	ベヘニル ベヘネート	0.05
13	1,4-CHDM 30mol%共重合	ホモPET	60	PS架橋粒子 8 μ m	2500	シリカゲル 20 μ m	500	ベヘニル ベヘネート	0.7

1,4-CHDM: 1,4-シクロヘキサジメタノール
PS: ポリスチレン

【0041】

【表3】

	I V	ヘイズ (%)	摩擦係数 (μ)	カット性	傷つき性	溶剤接着性
実施例 1	0.65	1.5	0.36	○	○	○
実施例 2	0.70	1.6	0.34	○	○	○
実施例 3	0.70	1.6	0.36	○	○	○
実施例 4	0.72	2.0	0.32	○	○	○
実施例 5	0.62	1.8	0.36	○	○	○
実施例 6	0.75	2.6	0.30	○	○	○
比較例 1	0.67	0.6	1以上	×	○	×
比較例 2	0.65	1.1	0.46	×	○	○
比較例 3	0.65	6.0	0.33	○	×	○
比較例 4	0.70	1.1	0.68	×	○	○
比較例 5	0.70	2.0	0.36	○	×	○
比較例 6	0.70	10.0	0.28	○	○	×
比較例 7	0.65	2.5	0.42	×	○	○
比較例 8	0.65	1.0	0.62	×	○	○
比較例 9	0.45	4.8	0.38	×	○	○
比較例 10	0.55	5.0	0.35	○	○	×
比較例 11	0.70	4.6	0.36	○	○	×
比較例 12	0.70	1.2	0.65	×	○	○
比較例 13	0.70	3.5	0.34	○	○	○